

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/009128

International filing date: 19 May 2005 (19.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-151711
Filing date: 21 May 2004 (21.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 5 月 2 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 5 1 7 1 1

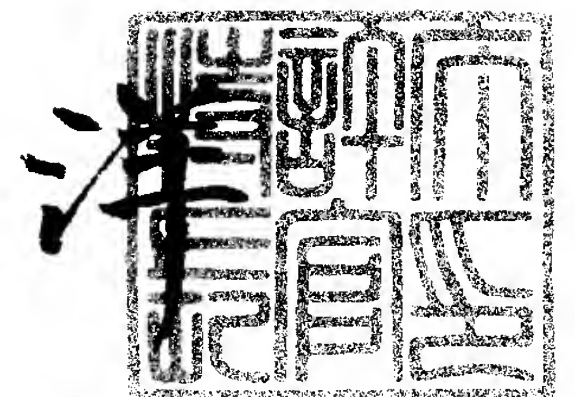
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 5 1 7 1 1
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): J S R 株式会社

2 0 0 5 年 6 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 JS16020
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03F 7/033
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
 【氏名】 宮松 隆
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
 【氏名】 根本 宏明
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
 【氏名】 王 勇
【特許出願人】
 【識別番号】 000004178
 【氏名又は名称】 JSR株式会社
 【代表者】 吉田 淑則
【代理人】
 【識別番号】 100100251
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 和気 操
 【電話番号】 0594-24-3644
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 045779
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0216548

【書類名】 特許請求の範囲

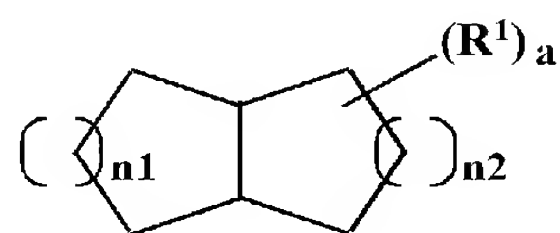
【請求項 1】

投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して露光する液浸露光装置または液浸露光方法に用いられる液体であって、該液体は、前記液浸露光装置が作動する温度領域において液状であり、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物であることを特徴とする液浸露光用液体。

【請求項 2】

前記脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物が下記式（1-1）ないし式（1-6）から選ばれる少なくとも 1 つの化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の液浸露光用液体。

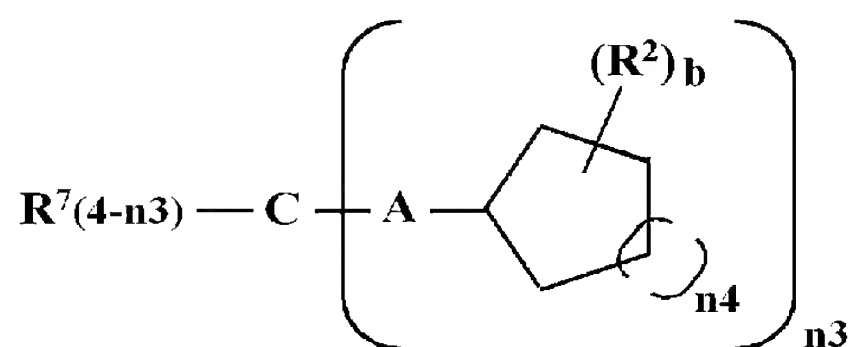
【化 1】



(1-1)

（式（1-1）において、 R^1 は炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3～14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1～10 のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ独立に 1～3 の整数を表し、 a は 0～10 の整数を表し、 R^1 が複数存在する場合、その R^1 は同一でも異なってもよく、2 つ以上の R^1 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基を表す。）

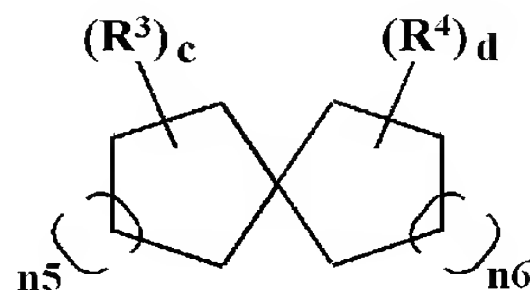
【化 2】



(1-2)

（式（1-2）において、 A は単結合または炭素数 1～10 のアルキル基で置換されていてもよいメチレン基もしくは炭素数 1～10 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 2～14 のアルキレン基を表し、 R^2 は炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3～14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1～10 のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 R^7 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1～10 のフッ素置換アルキル基、または $-Si(R^9)_3$ 基を表し、 $n3$ は 2～4 の整数を表し、 $n4$ は 1～3 の整数を表し、 b は 0 から 6 の整数を表し、 R^2 が複数存在する場合、その R^2 は同一でも異なってもよく、2 つ以上の R^2 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基を表す。）

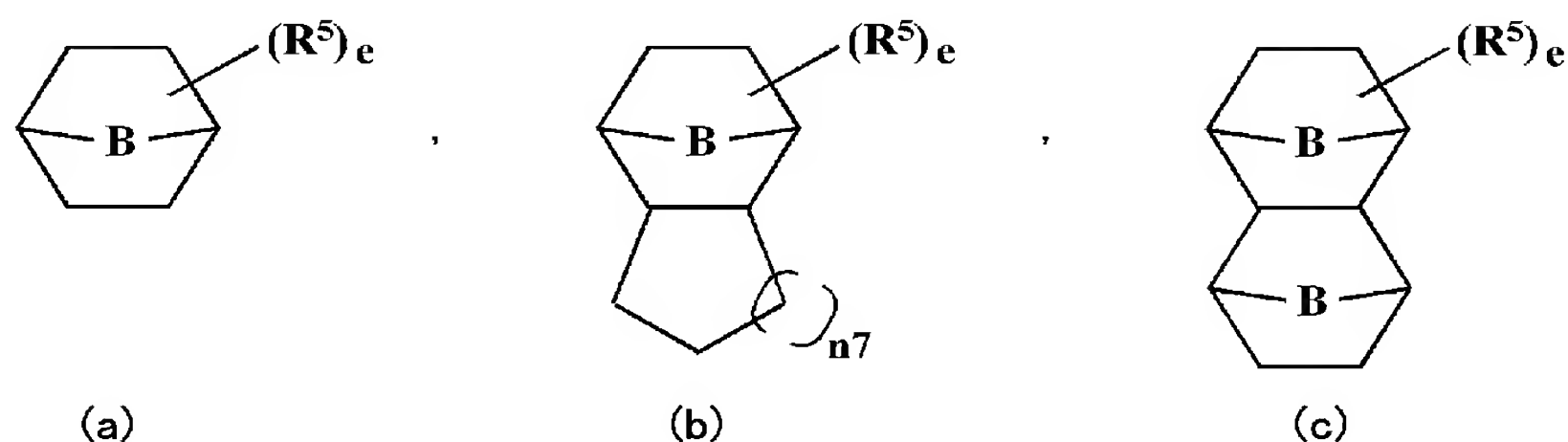
【化 3】



(1-3)

(式(1-3)において、 R^3 および R^4 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 n_5 および n_6 は1～3の整数を表し、 c および d は0～8の整数を表し、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表す。)

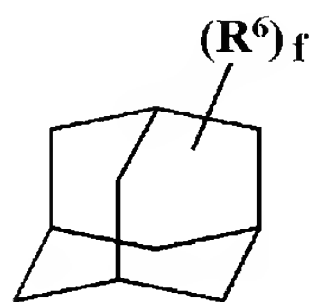
【化4】



(1-4)

(式(1-4)における(a)、(b)、(c)において、Bはメチレン基またはエチレン基を表し、 R^5 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 e は0～10の整数を表し、 n_7 は1～3の整数を表し、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表す。)

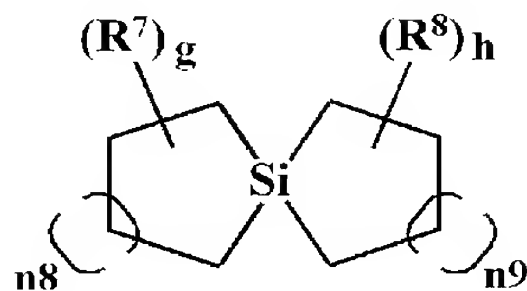
【化5】



(1-5)

(式(1-5)において、 R^6 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 f は0～10の整数を表し、 R^6 が複数存在する場合、その R^6 は同一でも異なってもよく、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表す。)

【化6】



(1-6)

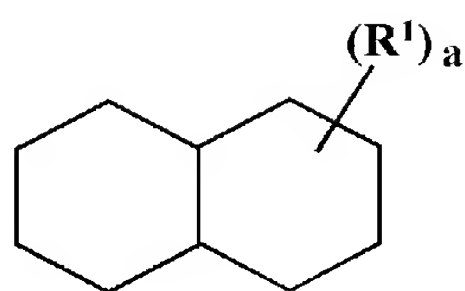
(式(1-6)において、 R^7 および R^8 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 g および h はそれぞれ0～6の整数を表し、 n_8 および n_9 は1～3の整数を表し、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表す。)

【請求項3】

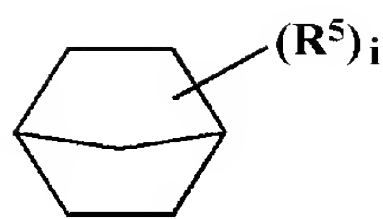
前記式(1-1)で表される化合物が下記式(2-1)で表され、前記式(1-4)で表される化合物が下記式(2-2)で表されることを特徴とする請求項2記載の液浸露光用

液体。

【化 7】



(2-1)



(2-2)

(式(2-1)において、 R^1 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 a は0～10の整数を表し、 R^1 が複数存在する場合、その R^1 は同一でも異なってもよく、2つ以上の R^1 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表し、

式(2-2)において、 R^5 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 i は0～2の整数を表し、 R^5 が複数存在する場合、その R^5 は同一でも異なってもよく、2つ以上の R^5 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表す。)

【請求項 4】

露光ビームでマスクを照明し、投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して前記露光ビームで基板を露光する液浸露光方法であって、前記液体が請求項1ないし請求項3記載の液浸露光用液体であることを特徴とする液浸露光方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液浸露光用液体および液浸露光方法

【技術分野】

【0001】

本発明は液浸露光用液体および液浸露光方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子等を製造するに際し、フォトマスクとしてのレチクルのパターンを投影光学系を介して、フォトレジストが塗布されたウエハ上の各ショット領域に転写するステッパ型、またはステップアンドスキャン方式の投影露光装置が使用されている。

投影露光装置に備えられている投影光学系の解像度は、使用する露光波長が短く、投影光学系の開口数が多いほど高くなる。そのため、集積回路の微細化に伴い投影露光装置で使用する放射線の波長である露光波長は年々短波長化しており、投影光学系の開口数も増大してきている。

また、露光を行なう際には、解像度と同様に焦点深度も重要となる。解像度 R 、および焦点深度 δ はそれぞれ以下の数式で表される。

$$R = k_1 \cdot \lambda / NA \quad (i)$$

$$\delta = k_2 \cdot \lambda / NA^2 \quad (ii)$$

ここで、 λ は露光波長、 NA は投影光学系の開口数、 k_1 、 k_2 はプロセス係数である。同じ解像度 R を得る場合には短い波長を有する放射線を用いた方が大きな焦点深度 δ を得ることができる。

【0003】

この場合、露光されるウエハ表面にはフォトレジスト膜が形成されており、このフォトレジスト膜にパターンが転写される。従来の投影露光装置では、ウエハが配置される空間は空気または窒素で満たされている。このとき、ウエハと投影露光装置のレンズとの空間が屈折率 n の媒体で満たされると、上記の解像度 R 、焦点深度 δ は以下の数式にて表される。

$$R = k_1 \cdot (\lambda / n) NA \quad (iii)$$

$$\delta = k_2 \cdot n \lambda / NA^2 \quad (iv)$$

例えば、 ArF プロセスで、上記媒体として水を使用すると波長 193 nm の光の水中の屈折率 $n = 1.44$ を用いると、空気または窒素を媒体とする露光時と比較し、解像度 R は 69.4% ($R = k_1 \cdot (\lambda / 1.44) NA$)、焦点深度は 144% ($\delta = k_2 \cdot 1.44 \lambda / NA^2$)となる。

このように露光するための放射線の波長を短波長化し、より微細なパターンを転写できる投影露光する方法を液浸露光といい、リソグラフィーの微細化、特に数 10 nm 単位のリソグラフィーには、必須の技術と考えられ、その投影露光装置も知られている（特許文献1参照）。

【0004】

従来、液浸露光方法において、投影光学系のレンズと基板との間に満たされる液体としては純水、フッ素系不活性液体等が使用されている。

純水は半導体製造工場ではその入手が容易であり、環境的にも問題がない。また、温度調整が容易で、露光中に生じる熱による基板の熱膨張を防ぐことができるとして採用されている（特許文献2参照）。

また、純水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤として、メチルアルコール等を添加した液体も知られている（特許文献3参照）。

しかしながら、純水を使用することにより、フォトレジスト膜に水が浸透し、フォトレジストの解像度が低下することがある。また、投影露光装置のレンズはフォトレジストを構成する成分が水へ溶出することによりレンズ表面を汚染することもある。

このため、フォトレジスト膜と水とを遮断する目的で、フォトレジスト膜上に上層膜を形成する方法があるが、露光に対する十分な透過性やフォトレジスト膜とのインターミキ

シング性など十分でない場合があり、工数が複雑になる問題もある。

【0005】

液浸露光方法においては、純水を主成分とする液体以外の液体で、屈折率が大きく、フォトレジスト膜あるいはその上層膜成分の溶解を防ぐことができる液体が求められている。特に、より微細化が進む次世代の液浸露光方法においては、例えば、波長193nm等において純水よりも屈折率が大きく、これらの波長光に対する透過性が高い液体が求められると共に、フォトレジスト膜からの添加剤の溶出、レジスト膜の溶解、パターンの劣化等フォトレジスト膜へ悪影響を及ぼさない液体であることが求められている。例えば、ペルフルオロポリエーテルなどのフッ素系不活性液体は上記波長光に対して屈折率が小さいため使用が困難である。また、波長587nmにおいて高屈折率であるとの理由で顕微鏡用の液浸露光液体として従来知られている有機臭素化物、ヨウ素化物は透過性が悪いと共にフォトレジスト膜に対する安定性に劣る。

【特許文献1】特開平11-176727号公報

【特許文献2】国際公開WO99/49504号公報

【特許文献3】特開平10-303114号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、液浸露光方法において、純水よりも屈折率が大きく、優れた透過性を有し、フォトレジスト膜あるいはその上層膜成分の溶出や溶解を防ぎ、レジストパターンの生成時の欠陥を抑えることができる液浸露光用液体およびその液体を用いた液浸露光方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の液浸露光用液体は、投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して露光する液浸露光装置または液浸露光方法に用いられる液体であって、該液体は、液浸露光装置が作動する温度領域において液状であり、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物であることを特徴とする。

本発明の液浸露光方法は、露光ビームでマスクを照明し、投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して露光ビームで基板を露光する液浸露光方法であって、上記液体が上述した液浸露光用液体であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

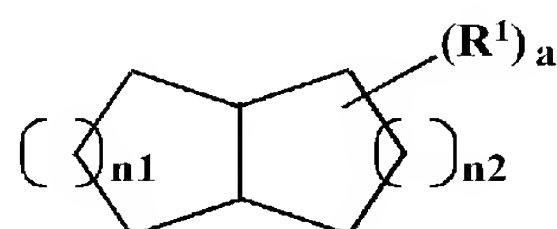
本発明の液浸露光方法は、液浸露光用液体として、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物を用いるので、フォトレジスト膜あるいはその上層膜成分の溶出や溶解を防ぎ、レジストパターンの生成時の欠陥を抑えることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

液浸露光用液体として使用できる脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物について、下記式(1-1)～式(1-6)により説明する。

【化8】



(1-1)

式(1-1)において、R¹は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$ 基、または $-\text{SO}_3\text{R}^{10}$ 基を表し、n1、n2はそれぞれ独立に1～

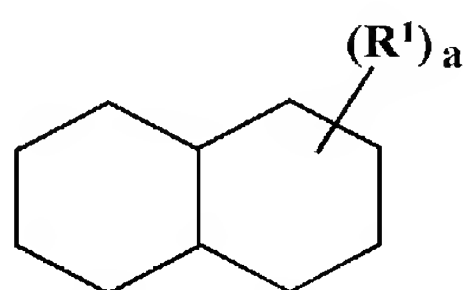
3の整数を表し、 a は0～10の整数を表し、 R^1 が複数存在する場合、その R^1 は同一でも異なってもよく、2つ以上の R^1 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表す。

R^1 における炭素数1～10の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基等が挙げられる。2つ以上の R^1 が相互に結合して環構造を形成する例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。炭素数3～14の脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等が挙げられる。炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。 $-Si(R^9)_3$ 基を構成する R^9 、および $-SO_3R^{10}$ 基を構成する R^{10} としては、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表し、このアルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。好ましい n_1 、 n_2 は1または2であり、好ましい a は0、1または2である。

【0010】

式(1-1)で表される好ましい脂環式炭化水素化合物としては下記式(2-1)で表される化合物が挙げられる。

【化9】



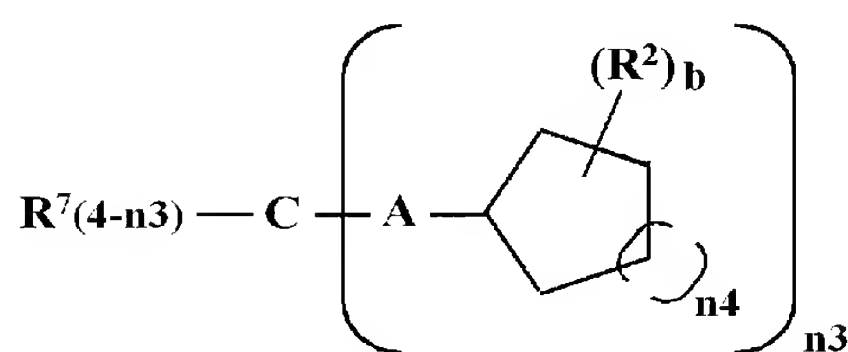
(2-1)

式(2-1)において、 R^1 および a は、式(1-1)の R^1 および a と同一である。

式(2-1)における好ましい例としては、*cis*-デカリン、*trans*-デカリンが挙げられる。

【0011】

【化10】



(1-2)

式(1-2)において、 A は単結合または炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいメチレン基もしくは炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよい炭素数2～14のアルキレン基を表し、 R^2 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 R^7 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1～10のフッ素置換アルキル基、または $-Si(R^9)_3$ 基を表し、 n_3 は2～4の整数を表し、 n_4 は1～3の整数を表し、 b は0から6の整数を表し、 R^2 が複数存在する場合、その R^2 は同一でも異なってもよく、2つ以上の R^2 が相互に結合して環構造を形成してもよく、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表す。

【0012】

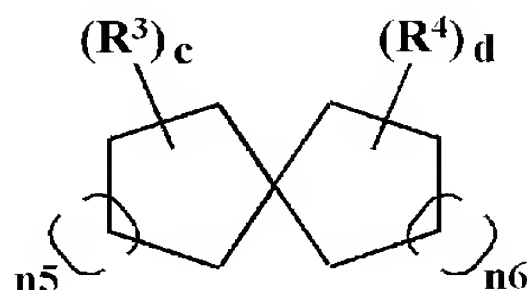
A における炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいメチレン基または同炭素数2～14のアルキレン基としては、エチレン基、 n -プロピレン基等が挙げられる。

R^2 は、式(1-1)の R^1 と同一である。好ましい n_3 は2または3であり、好ましい n_4 は1または2であり、好ましい b は1または2である。

式(1-2)における好ましい例としては、1, 1, 1-トリシクロヘプチルメタンが挙げられる。

【0 0 1 3】

【化1 1】



(1-3)

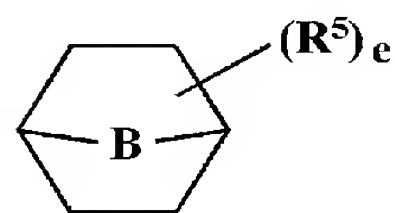
式(1-3)において、 R^3 および R^4 は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、炭素数3~14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1~10のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 n_5 および n_6 は1~3の整数を表し、 c および d は0~8の整数を表し、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数1~10のアルキル基を表す。

R^3 および R^4 は、式(1-1)の R^1 と同一である。好ましい n_5 および n_6 は1または2であり、 c および d は1または2である。

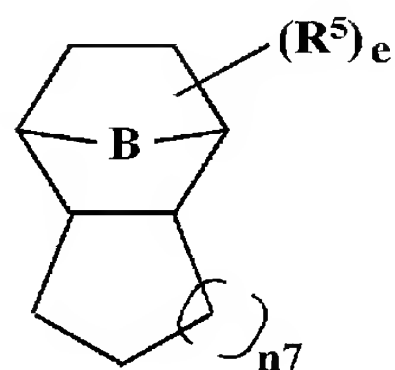
式(1-3)における好ましい例としては、スピロ[5.5]ウンデカンが挙げられる。

【0 0 1 4】

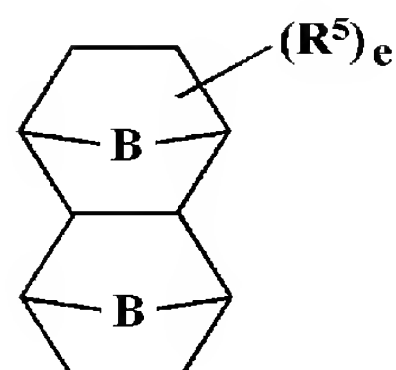
【化1 2】



(a)



(b)



(c)

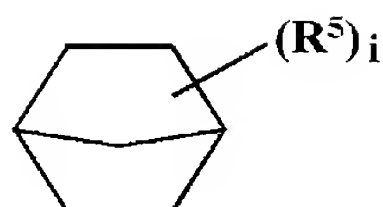
(1-4)

式(1-4)における(a)、(b)、(c)において、 B はメチレン基またはエチレン基を表し、 R^5 は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、炭素数3~14の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数1~10のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 e は0~10の整数を表し、 n_7 は1~3の整数を表し、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数1~10のアルキル基を表す。

R^5 は、式(1-1)の R^1 と同一である。好ましい e は1または2であり、 n_7 は1または2である。

式(1-4)における好ましい化合物としては式(2-2)で表される。

【化 1 3】



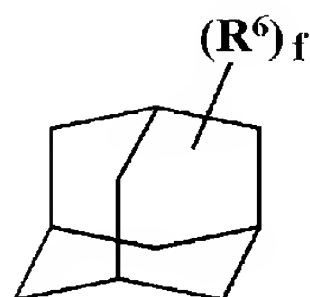
(2-2)

式 (2-2) において、 R^5 は式 (1-4) における R^5 と同一であり、好ましい i は 1 または 2 である。

好ましい具体例としては、exo-テトラヒドロジシクロペンタジエンが挙げられる。

【0 0 1 5】

【化 1 4】



(1-5)

式 (1-5) において、 R^6 は炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 f は 0 ~ 10 の整数を表し、 R^6 が複数存在する場合、その R^6 は同一でも異なってもよく、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。

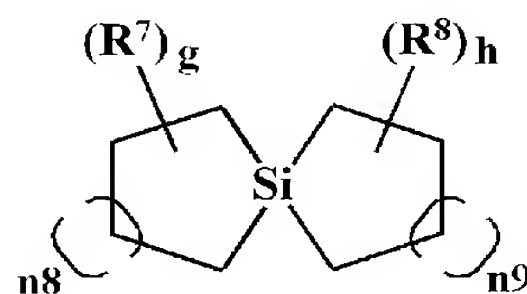
R^6 は、式 (1-1) の R^1 と同一である。

好ましい f は 1 または 2 である。

式 (1-5) における好ましい例としては、1-エチルアダマンタンが挙げられる。

【0 0 1 6】

【化 1 5】



(1-6)

式 (1-6) において、 R^7 および R^8 は炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 14 の脂環式炭化水素基、シアノ基、水酸基、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のフッ素置換炭化水素基、 $-Si(R^9)_3$ 基、または $-SO_3R^{10}$ 基を表し、 g および h はそれぞれ 0 ~ 6 の整数を表し、 $n8$ および $n9$ は 1 ~ 3 の整数を表し、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。

R^7 および R^8 は、式 (1-1) の R^1 と同一である。好ましい g および h は 1 または 2 であり、 $n8$ および $n9$ は 1 または 2 である。

式 (1-6) における好ましい例としては、5-シラシクロ [4, 4] ノナンが挙げられる。

【0 0 1 7】

式 (1-1) ~ 式 (1-6) において、 R^1 ~ R^8 で表される置換基を有しない化合物が高屈折率が得られるため好ましい。また、レジストおよびレンズのコーティング材料、ウ

エハへの安定性の観点から珪素原子を有さない化合物が特に好ましい。また、特に波長193nm光の透過率が求められる場合、シアノ基またはフッ素原子が好ましい。

【0018】

上記化合物は、液浸露光装置が作動する温度領域において液状であり、屈折率は純水よりも高いことが好ましい。特性としては、25℃において、粘度は0.5Pa・s以下であり、波長193nmにおける屈折率が1.45～1.7、好ましくは1.6～1.7の範囲、波長248nmにおける屈折率が1.38～1.65、好ましくは1.5～1.65の範囲である。また、25℃において、D線（波長589nm）における屈折率が1.4～2.0、好ましくは1.45～1.80の範囲であることが望ましい。

具体的に式（1-1）で表されるcis-デカリンの屈折率および透過率の測定結果を表1および表2に示す。なお、参照液体としてのアセトニトリル、液浸露光用液体として用いられる純水、沃化メチレンを比較例として用いた。

屈折率は、cis-デカリンおよびアセトニトリルについて紫外領域での屈折率を測定した。測定装置は、MOLLER-WEDDEL社製ゴニオメータースペクトロメータ1形UV-VIS-IRを用い、測定方法は最小偏角法により測定温度25℃で測定した。また、透過率は、日本分光社製JASCO-V550を用いて、光路長10mmの石英セルで測定した。

【表1】

波長(nm)	屈折率	
	デカリン	アセトニトリル
486.269	1.477	1.346
388.975	1.489	1.353
312.657	1.501	1.366
289.444	1.517	1.386
253.728	1.539	1.403
226.572	1.568	1.414
214.506	1.586	1.428
194.227	1.637	1.441

【表2】

	透過率(193nm:mm ⁻¹)	屈折率(589nm)
デカリン	73.5	1.48
アセトニトリル	91.8	1.34
純水(WSP)	94.0	1.34
ヨウ化メチレン	<10	1.70

【0019】

式（1-1）～式（1-6）で表される液浸露光用液体は、それぞれ単独でも、また混合物であっても使用できる。好ましい例としては、単独で使用する場合である。単独で使用するにより、液浸露光条件を設定しやすくなる。

【0020】

上記液浸露光用液体を用いて、液浸露光がなされる。

基板上にフォトレジストを塗布してフォトレジスト膜が形成される。基板は、例えばシリコンウエハ、アルミニウムで被覆したウエハ等を用いることができる。また、レジスト膜の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等の開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくことができる。

使用されるフォトレジストは、特に限定されるものではなく、レジストの使用目的に応じて適時選定することができる。フォトレジストの樹脂成分としては、酸解離性基を含む高分子が挙げられる。これらの高分子の例としては、高分子側鎖に脂環族基、ラクトン基

およびこれらの誘導体等を含む樹脂、ヒドロキシスチレン誘導体等を含む樹脂等が挙げられる。

特に高分子側鎖に脂環族基、ラクトン基およびこれらの誘導体を含む樹脂を用いるフォトレジストが好ましい。これらのフォトレジストは、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物と類似する化学構造を含むので、本発明の液浸露光用液体との親和性に優れる。また、フォトレジスト膜あるいはその上層膜成分を溶出させたり溶解させたりしない。

【0021】

フォトレジストの例としては、樹脂成分として酸解離性基を含む高分子と、酸発生剤と、酸拡散制御剤等の添加剤を含有する化学増幅型のポジ型またはネガ型レジスト等を挙げることができる。

本発明の液浸露光用液体を用いる場合、特にポジ型レジストが好ましい。化学増幅型ポジ型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によって、重合体中の酸解離性有機基が解離して、例えばカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

【0022】

フォトレジスト膜は、フォトレジスト膜を形成するための樹脂を適当な溶媒中に、例えば0.1～20重量%の固形分濃度で溶解したのち、例えば孔径30nm程度のフィルターでろ過して溶液を調製し、このレジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布方法により基板上に塗布し、予備焼成（以下、「PB」という。）して溶媒を揮発することにより形成する。なお、この場合、市販のレジスト溶液をそのまま使用できる。なお、液浸露光方法においては、フォトレジスト膜上にさらに液浸用上層膜を形成することができる。

【0023】

液浸用上層膜としては、露光光の波長に対して十分な透過性とフォトレジスト膜とインターミキシングを起こすことなくフォトレジスト膜上に保護膜を形成でき、さらに液浸露光時に使用される上記液体に溶出することなく安定な被膜を維持し、かつ現像液であるアルカリ液に容易に溶解する膜であれば使用することができる。

【0024】

該フォトレジスト膜、または液浸用上層膜が形成されたフォトレジスト膜に本発明の液浸露光用液体を媒体として、所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成する。この工程は、液浸露光を行ない、所定の温度で焼成を行なった後に現像する工程である。

液浸露光に用いられる放射線は、使用されるフォトレジスト膜およびフォトレジスト膜と液浸用上層膜との組み合わせに応じて、例えば可視光線；g線、i線等の紫外線；エキシマレーザ等の遠紫外線；シンクロトロン放射線等のX線；電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を選択使用することができる。特にArFエキシマレーザ（波長193nm）あるいはKrFエキシマレーザ（波長248nm）が好ましい。

また、レジスト膜の解像度、パターン形状、現像性等を向上させるために、露光後に焼成（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ましい。その焼成温度は、使用されるレジスト等によって適宜調節されるが、通常、30～200℃程度、好ましくは50～150℃である。

次いで、フォトレジスト膜を現像液で現像し、洗浄して、所望のレジストパターンを形成する。

【実施例】

【0025】

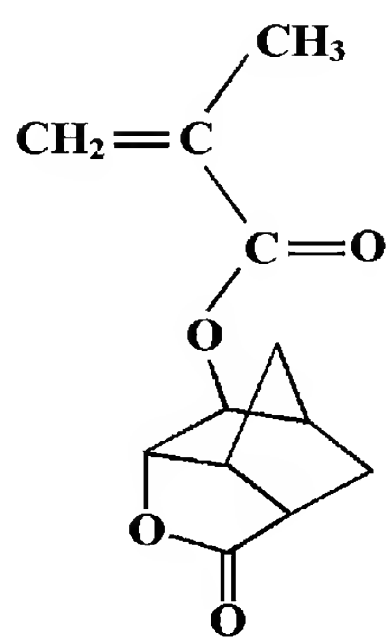
本発明の液浸露光用液体を評価するために、以下に示す感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成した。また、その一部に以下に示す液浸用上層膜を形成した。この評価用レジスト膜を用いて液浸露光用液体としての特性（溶出試験、膜の溶解性試験、パター

ニング評価)を測定した。

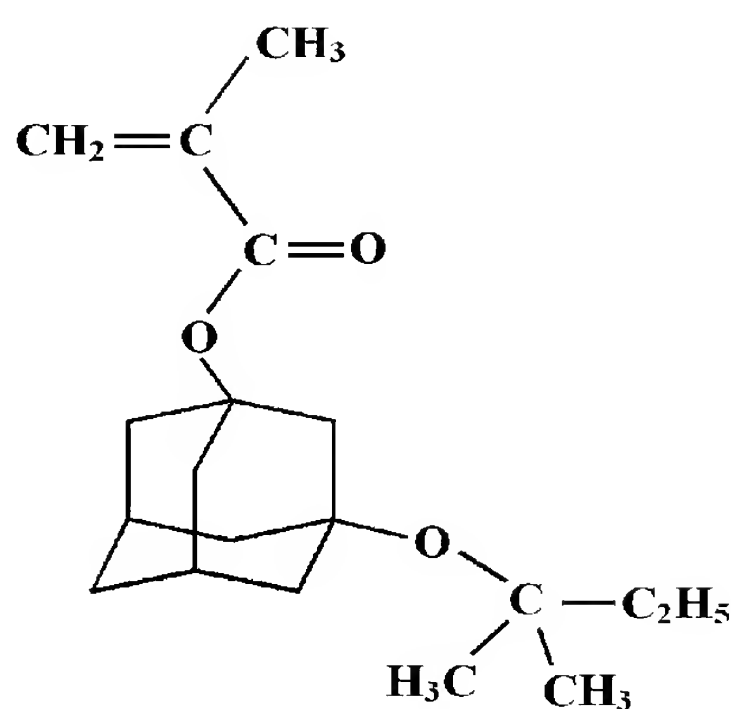
参考例 1

感放射線性樹脂組成物に用いる樹脂を以下の方法で得た。

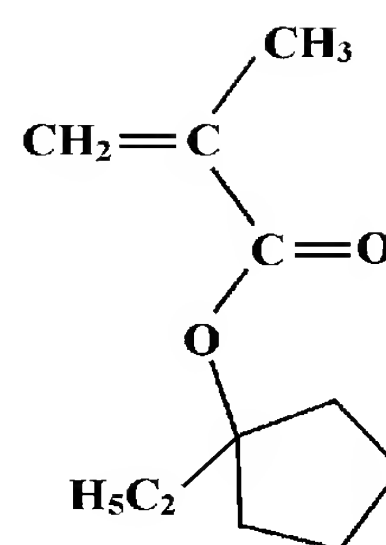
【化 1 6】



(S1-1)



(S1-2)



(S1-3)

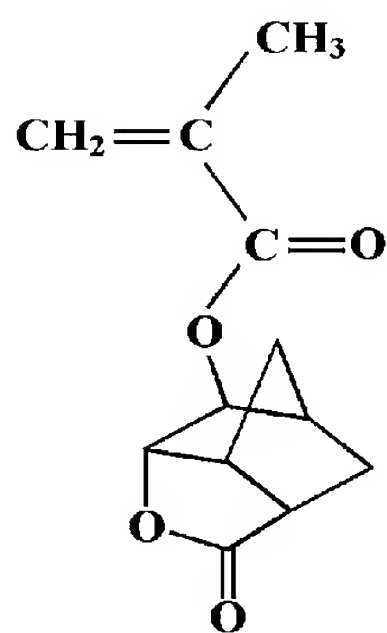
化合物 (S 1 - 1) 39.85 g (40 モル%)、化合物 (S 1 - 2) 27.47 g (20 モル%)、化合物 (S 1 - 3) 32.68 g (40 モル%) を 2 - ブタノン 200 g に溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル 4.13 g を投入したモノマー溶液を準備し、100 g の 2 - ブタノンを投入した 1000 ml の三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80℃ に加熱し、事前に準備した上記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 5 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た (75 g、収率 75 重量%)。この重合体は分子量が 10,300 であり、¹³C - NMR 分析の結果、化合物 (S 1 - 1)、化合物 (S 1 - 2)、化合物 (S 1 - 3) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 42.3 : 20.3 : 37.4 (モル%) の共重合体であった。この重合体を樹脂 (A - 1) とする。

【0026】

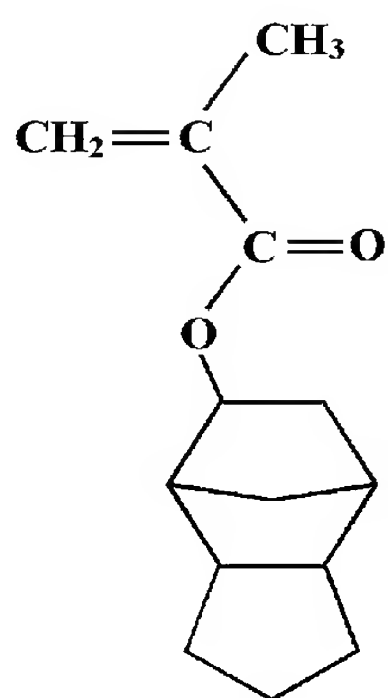
参考例 2

感放射線性樹脂組成物に用いる樹脂を以下の方法で得た。

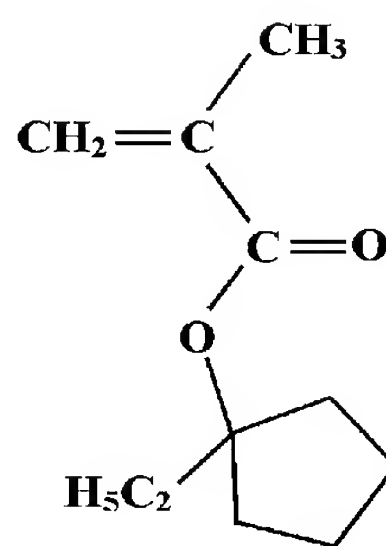
【化 1 7】



(S2-1)



(S2-2)



(S2-3)

化合物 (S 2 - 1) 53.92 g (50 モル%)、化合物 (S 2 - 2) 10.69 g (

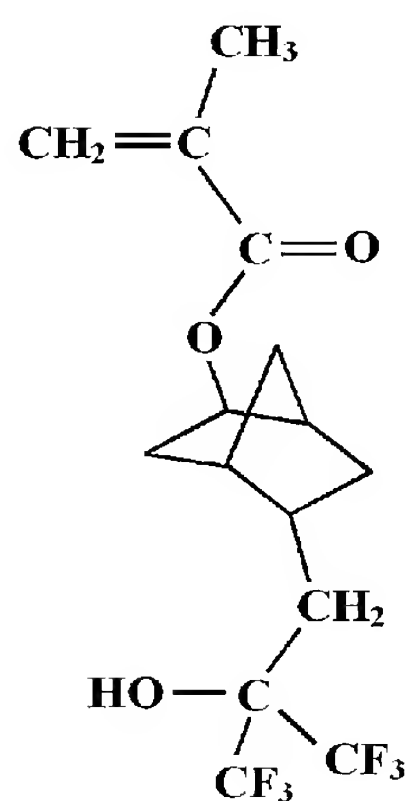
10モル%)、化合物(S2-3) 35.38g(40モル%)を2-ブタノン187gに溶解した単量体溶液(1)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 3.37gを2-ブタノン64gに溶解した溶液(2)を準備し、さらに2-ブタノンを15g投入した1000mlの三口フラスコに前に準備した単量体溶液(1) 28.77g、溶液(2) 4.23gを投入し、その後減圧置換法にて窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、15分後、単量体溶液(1) 258.98g、溶液(2) 24.64gを送液ポンプを用いて3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに4時間攪拌した。重合終了後、重合溶液は放冷することにより30℃以下に冷却した。その後ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 11.17gを重合溶液に加え、80℃に加熱し3時間攪拌した。反応終了後、溶液は放冷し30℃以下に冷却し、4000gのイソプロピルアルコールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度2000gのイソプロピルアルコールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た(85g、収率85重量%)。この重合体はMwが7,600であり、¹³C-NMR分析の結果、化合物(S2-1)、化合物(S2-2)、化合物(S2-3)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が53.1:8.5:38.4(モル%)の共重合体であった。この重合体を樹脂(A-2)とする。

【0027】

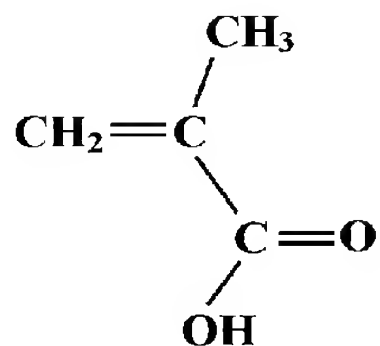
参考例3

液浸用上層膜を形成する樹脂を以下の方法で得た。

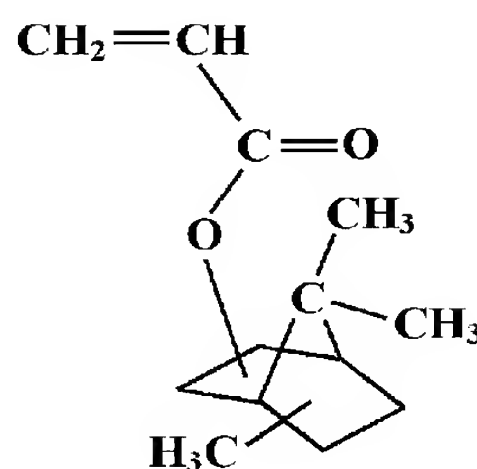
【化18】



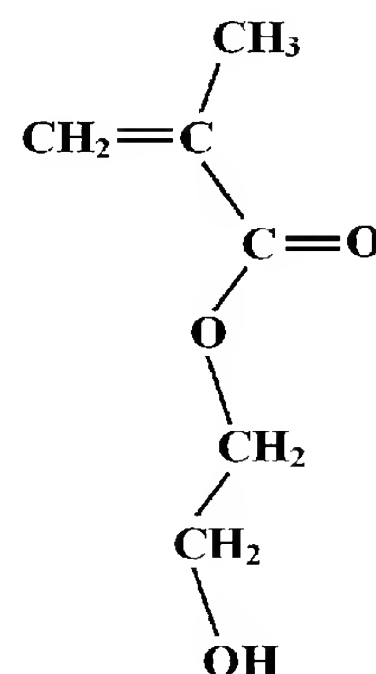
(S3-1)



(S3-2)



(S3-3)



(S3-4)

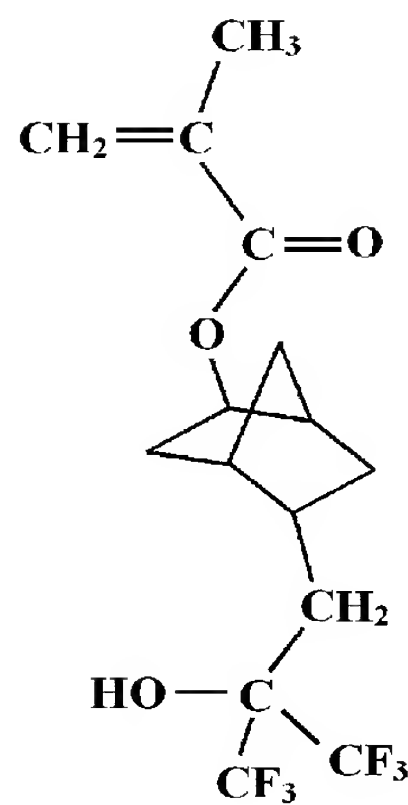
化合物(S3-1) 50g、化合物(S3-2) 5g、化合物(S3-3) 25g、化合物(S3-4) 20g、およびアゾビスイソ吉草酸メチル 6.00gをメチルエチルケトン200gに溶解し、均一溶液としたモノマー溶液を準備した。そして、メチルエチルケトン100gを投入した1000mlの三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージ後、フラスコ内を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に調製した上記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて、10ml/5分の速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点として、重合を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を30℃以下に冷却し、次いで該反応溶液をヘプタン2000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末をヘプタン400gと混合してスラリーとして攪拌する操作を2回繰り返して洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂(E-2)を得た(89g、収率89重量%)。樹脂(E-1)は、Mwが7,300であった。

【0028】

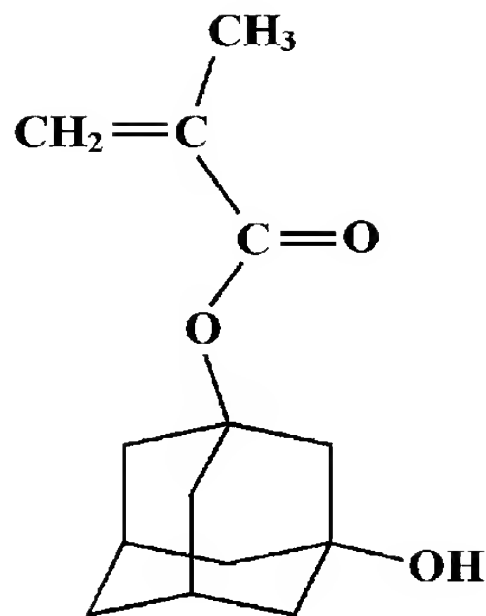
参考例4

液浸用上層膜を形成する樹脂を以下の方法で得た。

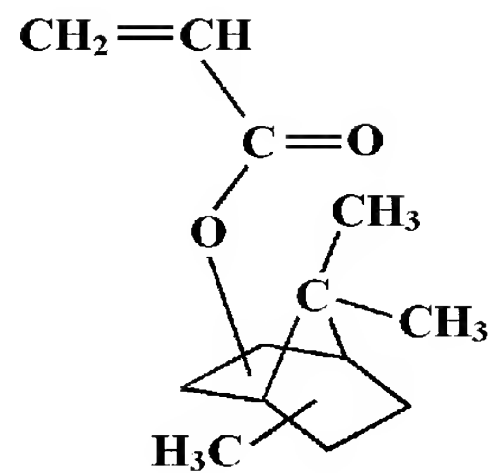
【化 1 9】



(S4-1)



(S4-2)



(S4-3)

単量体として、化合物 (S4-1) 70 g、化合物 (S4-2) 20 g および化合物 (S4-3) 10 g を用いる以外は、参考例 3 と同様にして白色粉末の樹脂 (E-2) を得た (88 g、収率 88 重量%)。樹脂 (E-1) は、Mw が 6,800 であった。

【0029】

参考例 5

感放射線性樹脂組成物を以下の方法で得た。

表 3 に示す樹脂、酸発生剤、酸拡散制御剤、溶剤を混合、均一溶液とした後、孔径 200 nm のメンブランスフィルターでろ過することにより感放射線性樹脂組成物 (F1~F3) を調製した。表 3 において、部は重量基準である。

なお、用いた酸発生剤 (B)、酸拡散制御剤 (C)、溶剤 (D) を以下に示す。

酸発生剤 (B)

B-1: 4-ノナフルオロ-n-ブチルスルホニルオキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、

B-2: トリフェニルスルホニウム・ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

酸拡散制御剤 (C)

C-1: 2-フェニルベンズイミダゾール

溶剤 (D)

D-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【表 3】

感放射線性樹脂組成物	樹脂(A) (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤(C) (部)	溶剤(D) (部)
F-1	A-1(100)	B-1(2.5)	C-1(0.2)	D-1(750)
F-2	A-2(100)	B-1(2.5)	C-1(0.2)	D-1(750)
F-3	A-2(100)	B-2(2.5)	C-1(0.2)	D-1(750)

【0030】

参考例 6

液浸用上層膜組成物を以下の方法で得た。

表 4 に示す樹脂、溶剤を混合して均一溶液とした後、孔径 200 nm のメンブランスフィルターでろ過することにより液浸用上層膜組成物 (G1 および G2) を調製した。表 4 において、表 2 において、n-BuOH はノルマルブタノールを表し、部は重量基準である。

【表 4】

上層膜組成物	樹脂(E) (部)	溶剤 (部)
G-1	E-1(1)	n-BuOH (99)
G-2	E-2(1)	n-BuOH (99)

【0031】

参考例 7

評価用レジスト膜（H-1～H-5）を以下の方法で得た。
8 インチシリコンウエハ上に、スピンコート、PB（90℃、60秒）により下層反射防止膜ARC29（ブルーフサイエンス社製）の塗布を行ない、膜厚77nmの塗膜を形成した後、同条件で表5に示す感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜（膜厚205nm）を形成した。（H-1～H-3）
また、上記と同様の方法で感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜（膜厚205nm）を形成した後、このレジスト膜上に、表5に示す液浸用上層膜組成物をスピンコート、PB（130℃、90秒）により膜厚32nmの上層膜を形成した。（H-4およびH-5）

【表 5】

レジスト膜	感放射線性樹脂組成物	上層膜組成物
H-1	F-1	-
H-2	F-2	-
H-3	F-3	-
H-4	F-1	G-1
H-5	F-1	G-2

【0032】

実施例 1～実施例 11、および比較例 1～比較例 2

上記評価用レジスト膜を用いて、本発明の液浸露光用液体を、溶出試験、膜の溶解性試験、パターンニング評価により評価した。結果を表6に示す。なお、屈折率の波長依存性は、表1に示すように、波長が短くなるに従い高い屈折率値となる相関関係にある。このため、D線（波長589nm）における屈折率を測定することで短波長における屈折率を予測することが可能である。特に本発明の液浸露光用液体は表1に示すデカリンと化学的に類似の構造を有するので、D線（波長589nm）における屈折率から予測できる。そのため、D線（波長589nm）における屈折率を示した。いずれも純水の屈折率よりも高い値を示した。

【0033】

（1）溶出試験

上記の評価用レジスト膜を塗布したウエハを300mlの表6に示す液浸露光用液体に30秒浸漬させた後、ウエハを取り出し、残存する液浸露光用液体中の不純物の有無をHPLC（島津製作所製、カラムInertsil ODS-3（内径10mm×長さ250nm）、展開溶剤：アセトニトリル／水＝80／20、検出器：UV@205nm，220nm，254nm，試料注入量4μm）を用いて測定した。この際、いずれかひとつの検出器で検出限界以上の不純物が確認された場合、溶出試験結果×、検出限界以上の不純物が確認されなかった場合、溶出試験結果○とした。

（2）膜の溶解性試験

上記の評価用レジスト膜を塗布したウエハの初期膜厚さを測定した後、300mlの表6に示す液浸露光用液体に30秒間浸漬させた後、再び膜厚測定を行なった。このとき、膜厚さの減少量が初期膜厚の0.5%以内であれば液浸露光用液体がレジスト膜を溶解しないと判断して「○」、0.5%以上であれば液浸露光用液体がレジスト膜を溶解すると判断して「×」とした。

（3）パターンニング評価試験

上記の評価用レジスト膜を塗布したウエハに対して、ArF投影露光装置S306C（ニコン（株）社製）で、NA：0.78、シグマ：0.85、2/3Annの光学条件にて露光（露光量30mJ/cm²）を行ない、その後、CLEAN TRACK ACT8ホットプレートにてPEB（130℃、90秒）を行ない、同CLEAN TRACK ACT8のLDノズルにてパドル現像（60秒間）、超純水にてリンス、次いで4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした（現像後基板A）。その後、上記パターンニングされた現像後基板Aを表6に示す液浸露光用液体に30秒間浸漬させた後、上記と同様の方法でPEB、現像、リンスを行ない現像後基板Bを得た。現像後基板Aおよび同Bを走査型電子顕微鏡（日立計測器（株）社製）S-9360で90nmライン、90nmスペースのマスクパターンに該当するパターンを観察した。このとき、目視で現像後基板Aと同Bとについて同じ形状のレジストパターンが得られた場合を「○」、良好なパターンが得られなかった場合を「×」とする。「－」は評価していないことを表す。

【表6】

		液浸露光用液体			レジスト膜	溶出試験結果	膜の溶解性試験	パターンニング評価試験
		名称	屈折率					
			193nm	589nm				
実施例	1	cis－デカリン	1.64	1.48	H1	○	○	○
	2	cis－デカリン	1.64	1.48	H2	○	○	○
	3	cis－デカリン	1.64	1.48	H3	○	○	○
	4	cis－デカリン	1.64	1.48	H4	○	○	○
	5	cis－デカリン	1.64	1.48	H5	○	○	○
	6	trans－デカリン	—	1.47	H1	○	○	○
	7	スピロ[5.5]ウンデカン	—	1.48	H1	○	○	○
	8	exo－テトラヒドロシクロペンタジエン	—	1.49	H1	○	○	○
	9	5－シラシクロ[4.4]ノナン	—	1.49	H1	○	○	○
	10	1－エチルアダマンタン	—	1.50	H1	○	○	○
	11	1,1,1－トリシクロヘプチルメタン	—	1.51	H1	○	○	○
比較例	1	純水	1.44	1.34	H1	×	○	○
	2	ヨウ化メチレン	—	—	H1	×	×	×

【0034】

表6に示すように、本発明の液浸露光用液体は、純水よりも屈折率が大きく、式（1－1）～式（1－6）で表される化学構造を有するので、レジスト膜単体、または上層膜形成レジスト膜を溶解したり、膜成分を溶出させたり、生成したレジストパターン形状を変形させたりしない。

【産業上の利用可能性】

【0035】

本発明の液浸露光用液体は、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物であるので、液浸露光時にフォトレジスト膜を溶解せず、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを形成することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液浸露光方法において、屈折率が大きく、フォトリジスト膜あるいはその上層膜成分の溶出や溶解を防ぎ、レジストパターンの生成時の欠陥を抑えることができる液浸露光用液体およびその液体を用いた液浸露光方法の提供を目的とする。

【解決手段】 投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して露光する液浸露光装置または液浸露光方法に用いられる液体であって、該液体は、液浸露光装置が作動する温度領域において液状であり、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物である。

【選択図】 無

出願人履歴

0 0 0 0 0 4 1 7 8

20030901

名称変更

5 9 9 0 9 0 9 9 2

東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号

J S R 株式会社